

Process for the preparation of hydroxylamine derivatives

**Publication number:** DE3501616 (A1)  
**Publication date:** 1986-07-17  
**Inventor(s):** KLUSSMANN UDO DIPL CHEM [DE]; MANECKE GEORG PROF DR [DE] +  
**Applicant(s):** SCHERING AG [DE] +  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): C07C83/00; C07C83/02  
- **European:**  
**Application number:** DE19853501616 19850117  
**Priority number(s):** DE19853501616 19850117

Abstract of **DE 3501616 (A1)**

A process for the preparation of hydroxylamine derivatives of the general formula I  $\text{H}_2\text{NO}-(\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{ONH}_2$  in which m denotes the figures 2 to 12 and n denotes the value 0 or m represents the figure 2 and n represents the figures 1 to 6, is claimed, which is characterised in that an alkoxide of the general formula II  $\text{X-O}-(\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OX}$  in which m and n have the abovementioned meaning and X represents an alkali metal atom, is reacted with chloramine in an inert solvent.

.....  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑪ **DE 3501616 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C07 C 83/00**  
C 07 C 83/02

②① Aktenzeichen: P 35 01 616.7  
②② Anmeldetag: 17. 1. 85  
④③ Offenlegungstag: 17. 7. 86

DE 3501616 A1

⑦① Anmelder:  
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

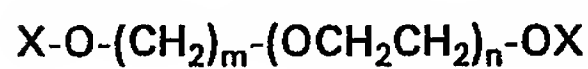
⑦② Erfinder:  
Klussmann, Udo, Dipl.-Chem.; Manecke, Georg,  
Prof. Dr., 1000 Berlin, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin-Derivaten

Ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin-Derivaten der allgemeinen Formel I



worin m die Ziffern 2 bis 12 und n den Wert 0 bedeuten oder m die Ziffern 2 und n die Ziffern 1 bis 6 darstellen, wird beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Alkoholat der allgemeinen Formel II

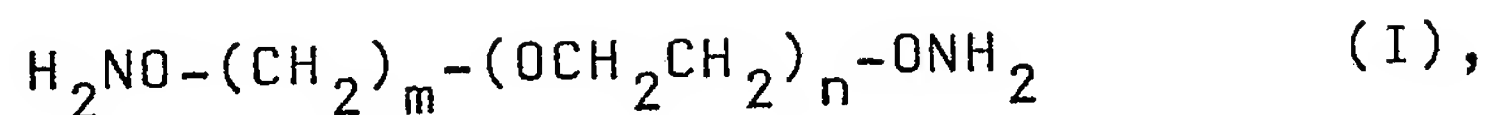


worin m und n die obengenannte Bedeutung besitzen und X ein Alkalimetallatom darstellt, in einem inerten Lösungsmittel mit Chloramin umgesetzt.

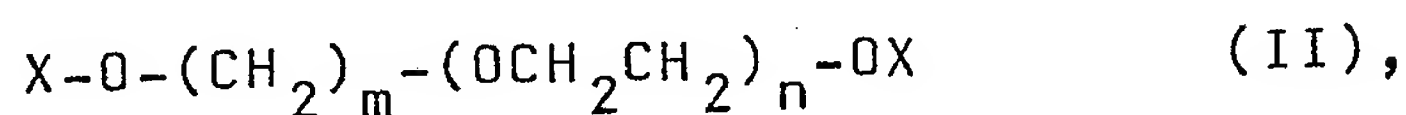
DE 3501616 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin-Derivaten der allgemeinen Formel I



worin m die Ziffern 2 bis 12 und n den Wert 0 bedeuten oder m die Ziffern 2 und n die Ziffern 1 bis 6 darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Alkoholat der allgemeinen Formel II



worin m und n die obengenannte Bedeutung besitzen und X ein Alkalimetallatom darstellt, in einem inerten Lösungsmittel mit Chloramin umgesetzt.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Alkoholat der allgemeinen Formel II 2 bis 3 mol Chloramin anwendet.
3. Verfahren gemäß Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel einen tertiären Alkohol oder einen Ether verwendet.
4. Verfahren gemäß Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 0° C bis 160° C durchführt.

3501616

Verfahren zur Herstellung von  
Hydroxylamin-Derivaten

Die Erfindung betrifft das in den Patentansprüchen gekennzeichnete Verfahren.

Hydroxylamin-Derivate der allgemeinen Formel I mit n in der Bedeutung des Wertes 0 sind vorbekannt. Sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Copolymerisaten, die unter anderem zur Darstellung von Biokatalysatoren verwendet werden können (Europäische Patentanmeldung 0108231). Hydroxylamin-Derivate der allgemeinen Formel I mit n in der Bedeutung der Ziffern 1 bis 6 können in gleicher Weise Anwendung finden. Die Herstellung derartiger Hydroxylamin-Derivate ist recht aufwendig (J. Chem. Soc., 1947, 963 ff).

Das in den Patentansprüchen gekennzeichnete Verfahren ermöglicht es, diese Substanzen auf einen wesentlich weniger aufwendigen Wege zu synthetisieren.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise tertiäre Alkohole (wie tert.-Butanol) oder Ether (wie Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Dimethoxyethan, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran etc. Zweckmäßigerweise wird das dem Alkoholat der Formel II entsprechende Diol in diesem Lösungsmittel gelöst und durch Umsetzen mit Alkalimetall (vorzugsweise Natrium oder Kalium) in das Alkoholat überführt, welches anschließend mit einer Lösung von Chloramin in einem dieser Lösungsmittel (vorzugsweise Diethylether oder Diisopropylether) umgesetzt wird.

Die für diese Reaktion verwendete Lösung von Chloramin wird in üblicher Weise hergestellt. (Angew. Chem. 68, 1956, 303.) Zur Reaktion werden vorzugsweise 2 bis 3 mol und

insbesondere 2 bis 2,5 mol Chloramin pro mol Alkoholat verwendet.

Die Reaktion wird bei einer Reaktionstemperatur von 0° C bis 160° C, vorzugsweise bei 0° C bis 120° C durchgeführt. Besonders einfach ist die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

### Herstellung der Chloramin-Lösung

260 ml 13 %ige wässrige Natriumhypochlorit-Lösung und 1000 ml Ether werden unter starkem Rühren auf  $-8^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 34 ml einer 25 %igen Ammoniaklösung versetzt. Man rührt bis das Gemisch sich wieder auf  $5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt hat, trennt die Etherphase ab; trocknet sie unter Kühlung mit Calciumchlorid und erhält eine Lösung die 0,18 Mol Chloramin pro Liter enthält.

### Herstellungsvorschrift A

0,1 Mol des Glykols werden in 100 ml tert.-Butanol mit 4,6 g Natrium unter Rückfluß bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Dann läßt man die Reaktionsmischung erkalten, versetzt sie mit der theoretisch benötigten Menge Chloramin-Lösung und läßt die Mischung 24 Stunden stehen.

Dann filtriert man, engt das Filtrat im Vakuum ein versetzt den Rückstand mit 1 n Salzsäure und kristallisiert aus Ethanol um.

### Herstellungsvorschrift B

0,1 Mol des Glykols werden in 150 ml Dioxan mit 4,6 g Natrium bis zur Beendigung der Reaktion unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man auf  $80^{\circ}\text{C}$  abkühlen, versetzt mit der Chloramin-Lösung und destilliert den Ether fraktioniert ab. Die Reaktionsmischung wird in der oben angegebenen Weise aufbereitet.

Diese Herstellungsvorschriften eignen sich zur Herstellung folgender Substanzen:

V e r b i n d u n g      hergestellt nach      Schmelzpunkt      Ausbeute bezogen auf  
Vorschrift

1,3-Di-(oxyamino)-propan- dihydrochlorid	B		168° C	42 %
1,4-Di-(oxyamino)-butan- dihydrochlorid	B		240° C	35 %
1,2-Di-(oxyamino)-ethan- dihydrochlorid	B		176° C	49 %
1,5-Di-(oxyamino)-3-oxa- pentan-dihydrochlorid	B		187° C	50 %
1,8-Di-(oxyamino)-3,6-di- oxaoctan-dihydrochlorid	B		150° C	62 %
1,11-Di-(oxyamino)-3,6,9- trioxa-undecan-dihydro- chlorid	A		141° C	50 %
1,14-Di-(oxyamino)-3,6,9,12- tetraoxa-tetradecan-di- hydrochlorid	B		138° C	48 %